

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—188132

⑤ Int. Cl.³H 01 L 21/30
21/306

識別記号

庁内整理番号

6603—5F
8223—5F

⑬ 公開 昭和58年(1983)11月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ レジストと基板との密着性強化方法

⑯ 発明者 小暮攻

茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内

⑰ 特 願 昭57—70485

⑱ 出 願 昭57(1982)4月28日

⑲ 発明者 福田三寿
徳山市下上1013番地の11⑳ 出 願 人 東洋曹達工業株式会社
新南陽市大字富田4560番地㉑ 発明者 戸床正明
新南陽市大字富田2591番地

㉒ 出 願 人 日本電信電話公社

(1)

明 細 書

(2)

微とするレジストと基板との密着性強化方法。

1 発明の名称

レジストと基板との密着性強化方法

2 特許請求の範囲

- (1) レジスト溶液を基板上に塗布してレジスト
-
- 薄膜を形成する工程において、一般式が次式



または次式

(式中、 n は0、1または2であり、 X はハロ
ゲンあるいは $-OR^3$ 基(R^3 は炭素数1から3の
アルキル基)である。 R^1 は CH_3-CH_2- 、 ZOH_2-
(Z はハロゲン)、あるいは CH_2-CH- を
含む基であり、 R^2 は水素または炭素数1から3
のアルキル基である。)で表わされる化合物
あるいはこれを含む溶液で基板を処理した後、
その基板にレジスト溶液を塗布することを特

3 発明の詳細な説明

本発明は半導体集積回路製造プロセスにおいて
基板をエッチングして回路素子を加工する工程に
係り、エッチング保護層であるレジスト材と基板
との密着性を強化させる方法に関するものである。半導体集積回路の製造における蝕刻工程には可
視光線、紫外線に感応する感光性樹脂(フォトレ
ジスト)を利用して回路パターンを基板上に形成
する方法が広く実用化されている。さらに近年、
遠紫外線、X線、電子線など高エネルギー放射線
を線源としてこれら放射線に感応するレジストを
用いて、回路パターンの微細化による集積回路の
高密度化を計る努力がなされている。集積回路の
製造に際しては、基板例えば表面に酸化シリコン
膜を有するシリコンウェハ上にレジスト溶液を塗
布し薄膜を形成して、回路パターンに応じて光線
または放射線を部分的に照射露光し現像処理を施
すことによって基板上にレジストパターンを形成

する。これを酸化シリコン膜用エッチング液に浸漬すると、パターン形成部のレジストがエッチングに対する保護膜となり、パターン形成部分以外の酸化膜がエッチング除去されるので、レジストパターンに応じて基板を加工することができるものである。化学薬品を用いる湿式エッチングではエッチングが等方的に進行するので基板に対するサイドエッチングがあり微細加工には必ずしも適した方法とは言えず、反応性スパッタリングなどによる乾式異方性エッチングの手法が検討されているが装置上の問題など未解決の問題がありほとんど実用化に到っておらず、湿式エッチングの方法が現在広く加工プロセスに採用されている。

かかる湿式エッチングの工程において、レジストで保護された基板をエッチング液に浸漬しておく際、レジスト被膜が基板から剝離してしまい現象が観察されることがある。これはレジスト被膜と基板の界面にエッチング液がしみ込むことによって生ずる現象であり、著しいアンダーカットが基板に生ずることになりプロセス上重大な欠

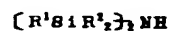
陥となる。この現象はレジストと基板との密着性不良に起因するものであり、これを改良することによってエッチング液のしみ込みを防止することは加工プロセス上極めて重要である。レジストと基板との密着性を増強する方法がいくつか提案されている。現像後、レジストパターンが形成されている基板をベーキングする方法が一般的に行われているが、高温ベーキングではレジストの流動によるパターンの変形が起り易く解像性を低下させる原因となるので必ずしも満足できる方法とは言えない。また、レジストを基板に塗布する前にあらかじめ基板表面へヘキサメチルジシラザン（以下HMDSと略す）のようなヘキサアルキルジシラザンで処理した後レジストを塗布する方法がある。一般にレジストは疎水性高分子材料を素材としているので、基板表面の親水性部分をHMDSなどの処理で疎水化することによって密着性の向上を計ろうとするものであり、例えば特公昭47-26043号に述べられている如く一部のフォトリソグロウについてその効果が確認されているも

の、後述のように他のレジスト材について汎用性のある方法とは言えない。

本発明者らはかかる問題点を解決すべく鋭意研究の結果本発明に到達したものである。即ち本発明は、レジスト溶液を基板上に塗布してレジスト薄膜を形成する工程において、一般式が次式



または次式



(式中、 n は0.1または2であり、 X はハロゲンあるいは $-OR'$ 基(R' は炭素数1から3のアルキル基)である。 R^1 は CH_3-OH- 、 ZCH_2- (Z はハロゲン)、あるいは CH_2-CH- を含む基であり、 R^2 は

水素または炭素数1から3のアルキル基である。)で表わされる化合物あるいはこれを含む溶液で基板を処理した後、その基板にレジスト溶液を塗布することを特徴とするレジストと基板との密着性強化方法であり、その目的は半導体基板表面に対するレジストの密着特性を向上させることによ

て、エッチング液のレジスト-基板界面へのしみ込みを防止して欠陥のない回路パターンを得る方法を提供するところにある。

本発明に用いる上記一般式で表わされる基板処理用化合物を具体的に例示すると、 R^1 が CH_2-CH- 基を含む基である化合物の例としては、ビニルトリクロロシラン、アリルトリクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、トリメチルビニルシラン、アリルトリエトキシシラン、ジエトキシメチルビニルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンなどであり、 R^1 が ZCH_2- 基を含む基である化合物の例としては、クロロメチルトリクロロシラン、クロロメチルメチルジクロロシラン、クロロエチルトリクロロシラン、1,2-ジブromoエチルトリクロロシラン、3-クロロプロピルトリクロロシラン、クロロメチルジメチルエトキシシラン、3-クロロプロピルジメチルエトキシシラン、1,3-ビスクロロメチル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザンなどであり、また R^1 が CH_2-CH- 基を含む基である化合物として

は、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルジメチルエトキシシランなどを挙げることができる。

また本発明の意図する基板としては通常の半導体集積回路製造に用いられる基板であり、特に熱酸化法あるいはCVD法などの方法で表面に酸化シリコン膜が形成されているシリコン基板、あるいは表面にクロムおよび酸化クロム層が形成されていてマスクブランクとして利用されるガラス基板などである。上記化合物でこれら基板の表面を処理すると該化合物中R¹で表わされるハロゲンあるいは-OR基の基板表面に対する反応性あるいは親和性によって、基板表面に該化合物の薄層が形成される。この表面処理基板にレジストを塗布した後光線あるいは放射線を照射する露光工程において、レジストと基板との界面に薄層として存在する上記化合物中R¹で表わされる基即ちCH₂-CH-、ZCH₂-、あるいはCH₂-CH-

$$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \end{array}$$
を活性化する。あるいは放射線の照射エネルギーで活性化されてレジ

ストとの結合あるいは強固な親和性を付与されることになり、これらの結果としてレジストと基板との密着性が向上するものである。

レジストと基板との密着性の良否は一般にレジストの基材である高分子物質の化学構造と共にその物質の軟化温度即ちガラス転移温度T_gの高いもの程基板との密着性が劣る傾向にある。本発明の対象とするレジスト材に特に制限を加える必要はないが、T_gの高いレジスト材、例えばフェノールホルムアルデヒド系樹脂、メタクリル酸メチルなどのメタクリル酸アルキル系樹脂、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルフェノール、ビニルトルエン、ハロゲン化スチレン、ハロメチル化スチレン、ハロエチル化スチレンなどの芳香族ビニル化合物重合体などを基材とするレジスト材に有効に適用できるものであり、更にこれらの中で光線あるいは放射線で架橋し不溶化するタイプのレジスト即ちネガ型レジストと基板との密着性向上に特に有効な方法を提供しうるものである。

基板処理の方法としては、蒸気暴露法あるいは

回転塗布法のいずれかを選択することができる。即ち上記基板処理用化合物そのままあるいはアルコールなどの溶剤で希釈した溶液と共に被処理基板を密閉容器内に数分ないし数十分間放置する方法、あるいは通常該化合物を含む溶液をスピナー上の被処理基板に滴下して回転する方法によって容易に基板上に該化合物の薄層を形成することができる。しかる処理後、真空気流乾燥あるいは熱乾燥し、通常の回転塗布法によってレジスト溶液を塗布しレジスト薄膜を形成することができる。

以下実施例を示し、本発明を更に詳細に説明する。

実施例1

分子量4万のポリスチレンを部分的にクロロメチル化したクロロメチル化ポリスチレン(クロロメチル化率50%)をキシレンに溶解した後マイクロフィルターで濾過してレジスト溶液とした。基板処理剤として、アリルトリクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、トリメトキシビニルシ

ラン、クロロメチルメチルメチルジクロロシランを選び、熱酸化法で形成された厚さ約1ミクロンの酸化シリコン膜を有する単結晶シリコン基板を蒸気暴露法で処理した。即ち、上記各処理剤をエタノールで溶解して約15%溶液を調製し、密閉容器内に該シリコン基板を共存させ15分間放置した後150℃で20分間熱乾燥した。なお比較のため、HMDSを用いて同様に処理した基板および無処理の基板をも後の工程に供した。まず、スピナーを用いてこれら4種の基板にレジスト溶液を回転塗布し厚さ0.65ミクロンの均一なレジスト薄膜を形成した。プリベーキング後、電子線描画装置を用いて、加速電圧20kVで密着性評価パターン即ち、寸法が0.5ミクロンから67.5ミクロンまで0.25ミクロン間隔で変化させた正方形パターンを各々25個ずつ描画し、現像することによってレジストパターンを形成させた。これを120℃で30分間ポストベーキング処理し、50%弗化水素酸と弗化アンモニウムの40%水溶液との混合液(容量比1対10)に10分間浸

漬することによって、酸化シリコン層をエッチングした後、サイドエッチング状況およびレジスト剝離状況を顕微鏡で観察した。各基板について、エッチング後にレジストが基板上に残存している正方形パターン寸法を観察した結果を表-1に示した。基板処理によってレジストが残存する最小パターン寸法が無処理の場合より大巾に減少していることから本発明による密着性促進効果が明瞭に示された。HMD8処理については、表-1に示す如く若干の効果が認められるものの、残存しているレジストに明瞭な干渉縞が観察されレジストと基板との界面へのエッチング液のしみ込みが顕著であることが示された。本発明の処理剤を用いた場合には、パターン寸法に関係なく全くこのような干渉縞は認められず、しみ込み防止の効果が更に明確であった。

エッチング後の基板をレジスト除去液即ち30%過酸化水素水溶液と濃硫酸との混合液(重量比率1対4)に浸漬した。いずれの基板についても2-3分でレジストはすべて除去された。

エッチングプロセスへの適用に到らなかった。

実施例3

分子量12万のポリ(p-ビニルトルエン)のクロロベンゼン溶液をレジスト溶液として用いた以外は実施例1と全く同じ操作で、基板処理、レジスト塗布、電子線描画、現像、エッチングを行って密着性を評価した結果、本発明の基板処理剤について実施例1と同等の密着性向上の効果が得られた。

なお、電子線描画時間を変化させて、密着性に対する電子線露光量依存性を調べた結果、レジストの残膜率が50%を超える露光量では、露光量依存性は認められずすべて良好な密着性向上の効果がみられた。

実施例4

基板処理剤としてトリメトキシビニルシランを選び、表面に酸化クロム/クロムの層が形成されたガラス基板(2層クロムマスクブランク)を実

実施例2

基板処理剤として、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシラザン、3-クロロプロピルジメトキシメチルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランを選び実施例1と同じ表面酸化シリコン層を有するシリコン基板を回転塗布法で処理した。即ち、これら各処理剤をエタノールに溶解して約10%溶液を調製しマイクロフィルターで濾過後、スピナー上の該被処理基板に滴下し3000回転で回転塗布して、150℃で20分間熱乾燥した。なお比較のため、デシルメチルジクロロシランを用いて同様に処理した基板および無処理の基板も後の工程に供した。実施例1と同じレジスト溶液を用いて、実施例1の操作に従ってレジスト塗布、電子線描画、現像、エッチングを行った。各処理基板に対するエッチング後の状況を観察して結果を表-1に示した。本発明の基板処理による密着性向上の効果が明らかである。また、実施例1のHMD8の場合と同様デシルメチルジクロロシランの効果は小さく、エッ

実施例1と同じ方法で蒸気暴露処理した。比較のためHMD8を用いて同様に処理した基板および無処理の基板も評価に供した。実施例1と同じレジスト溶液を各基板に回転塗布し、プリベークング後電子線描画装置(加速電圧20KV)を用いて寸法が種々異なるライン/スペースパターンを描画した。現像してレジストパターンを形成し、120℃で30分間ポストベークング後、硝酸セリウムアンモニウム160gと70%過塩素酸40mlと水1Lとからなるエッチング液に70秒間浸漬してエッチングした。つづいて、過酸化水素と濃硫酸の混合液(重量比率1対4)に浸漬してレジストを除去した後、顕微鏡でエッチングパターンを観察した結果を第1図に示した。無処理基板では(a)に示す如く、観察パターン中央部が酸化クロム層周辺部がクロム層の反射に対応する不均質なパターンとなり、レジストと基板との界面へのエッチング液のしみ込みが認められた。

HMD8処理基板についても(a)と同じ状況であり改良は認められなかった。トリメトキシビニルシ

ラン処理基板では(b)に示す均質なパターンが観察されたことより、該処理剤によってレジストと基板との密着性が向上しエッチング液のしみ込みが防止されていることが確認された。

実施例 5

レジスト材として分子量10万のポリステレンをクロロメチル化したクロロメチル化ポリステレン(クロロメチル化率15%)を用いた以外は実施例2と同じ操作で基板処理。レジスト塗布を行った後、500WのXe-Hgランプを光源とし、250nmのコールドミラーを有する光学系を用いて遠紫外線露光に供した。マスクとして、寸法が種々異なるライン/スペースパターンが形成されたクロムマスクを用いた。10秒間露光後、実施例1と同じ方法で現像、エッチングを行い密着性を評価した結果、本発明の基板処理剤について、実施例2の電子線露光の場合と同等の密着性向上の効果が認められた。

表 1

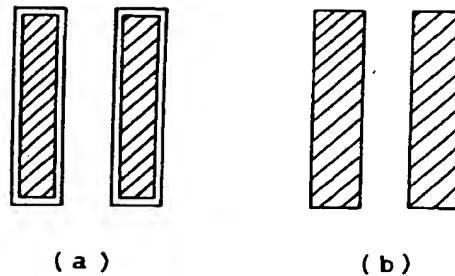
実施例	基板処理剤	処 理 法	レジスト残存最小 パターン寸法(μ)
1	トリメトリクロロシラン	真空露光法	1.75
1	ジメチルビニルクロロシラン	全 上	1.25
1	トリメトキシビニルシラン	全 上	1.25
1	クロロメチル化ポリステレン	全 上	2.0
1	HMD8	全 上	4.5
1	な し	—	4.5
2	1,5-ペンタ-1,3,5- テトラメチルシラン	真空露光法	1.5
2	3-クロロプロピルトリメトキシ シラン	全 上	2.0
2	3-グリシドキシプロピル トリメトキシシラン	全 上	1.75
2	テトラメチルクロロシラン	全 上	4.5
2	な し	—	4.5

4 図面の簡単な説明

第1図は実施例4で観察された2層クロムマスク基板のエッチングパターンであり、(a)および(b)は各々無処理基板およびトリメトキシビニルシラン処理基板について観察されたパターンを示す。

第 1 図

特許出願人 東洋曹達工業株式会社
ほか1名



(a)

(b)